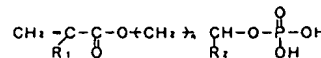


**(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE**

(11) 62-59964 (A) (43) 16.3.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-198666 (22) 10.9.1985  
 (71) RICOH CO LTD (72) TOSHIKI MINAMITANI(3)  
 (51) Int. Cl. G03G9/08

**PURPOSE:** To provide a toner which is stable in frictional electrostatic charge quantity and has a sharp and uniform distribution of charge quantity and to obtain an image having high fidelity without ground staining and splashing by using a prescribed monomer polymer or a copolymer consisting of said monomer and vinyl monomer as a resin component of the toner to be electrostatically charged to a negative polarity.

**CONSTITUTION:** The polymer of the monomer expressed by the formula or the copolymer consisting of said monomer and vinyl monomer is used as the resin component of the toner for developing an electrostatic charge image to be charged negative. In the formula,  $R_1$  is H, alkyl group,  $R_2$  is H, alkyl group, halogenated alkyl group,  $n$  is 1~10 integer. Other compatible resin, coloring pigment, magnetic powder, etc. are mixed as necessary with the above-mentioned resin component to obtain the toner.

**(54) TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY**

(11) 62-59965 (A) (43) 16.3.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-199336 (22) 11.9.1985  
 (71) FUJITSU LTD (72) KATSUJI KO(3)  
 (51) Int. Cl. G03G9/08

**PURPOSE:** To obtain a toner which permits easy control of toner specific charge without using a charge controlling agent and can decrease the variance of the toner specific charge by using a combination of a styrene/acrylic resin of a crosslinking type and styrene/acrylic resin of a suspension polymn. type as a base resin.

**CONSTITUTION:** The crosslinking type styrene/acrylic resin having strong positive electrostatic chargeability, particularly the crosslinking type styrene/acrylic resin bound with an amine compd. and the suspension polymn. type styrene/acrylic resin having weak negative chargeability are combined and are used as the base material resin for the toner. A pigment, dye, wax and other assistants are added to the base resin to obtain the toner. The good toner specific charge is obtd. by using the crosslinking type styrene/acrylic resin at about 55~95wt% ratio.

**(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE**

(11) 62-59966 (A) (43) 16.3.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-199532 (22) 11.9.1985  
 (71) RICOH CO LTD (72) SATORU INOUE(4)  
 (51) Int. Cl. G03G9/08

**PURPOSE:** To form a thin toner layer to a uniform thickness so that substantial frictional electrostatic charge is generated by forming network structure of the fibers of a polytetrafluoroethylene on the surface of toner particles contg. a binder resin and coloring agent.

**CONSTITUTION:** The toner contg. a polystyrene, chlorinated paraffin and other binder resins as well as carbon black, aniline black, iron oxide, crystal violet and other coloring agents and the powder of the polytetrafluoroethylene are put into a whirling blender and are agitated, by which the network structure is formed on the surface of the toner particles. The polytetrafluoroethylene with does not stick to the toner surface is then removed by using a classifier. The thin toner layer having the uniform thickness is thereby formed on a toner conveying member and the substantial frictional charge quantity is obtd.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-59964

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

7381-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 昭60-198666

⑰ 出 願 昭60(1985)9月10日

⑱ 発 明 者 南 谷 俊 樹 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑱ 発 明 者 井 上 哲 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑱ 発 明 者 津 布 子 一 男 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑱ 発 明 者 大 河 原 信 東京都目黒区大岡山2-8-1-211  
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外1名

## 明 和 衛

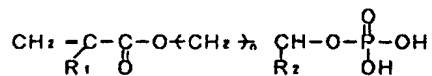
### 1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

### 2. 特許請求の範囲

下記一般式で示される単量体の重合体またはこの単量体とビニル系単量体とよりなる共重合体を樹脂成分とした負の極性に帯電する静電荷像現像用トナー。

一般式



ただし、

R<sub>1</sub> : H、アルキル基、

R<sub>2</sub> : H、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、

n : 1~10の整数

### 3. 発明の詳細な説明

#### 技術分野

この発明は、電子写真法、静電印刷法などに用いられる静電荷像現像用トナーに関し、

特に負帯電性現像用トナーに関する。

#### 従来技術

一般に静電荷像現像用トナーは合成樹脂に染料、顔料等の着色剤を混合した微粒子である。この合成樹脂単独では好ましい帯電性が得られないので、適当な帯電性を与えるために染料、顔料あるいは金属錯体化合物等の荷電制御剤が用いられる。

トナーの荷電制御剤のうち正荷電性を付与するものとしてニグロシン系の染料、負荷電性を付与するものとして種々知られているが、いずれも有色物質であるのでカラーコピー用には用いることが困難であった。

これに対して、無色の荷電制御剤も知られているが、トナーに用いられている各種樹脂に対する相溶性がよくないので、トナーの帯電性が不均一であり、そのトナーによって現像した画像に白抜け、地汚れなどが現われ、高速連続複写を行なうときにも帯電の安定性が欠けることによる欠陥が出現した。

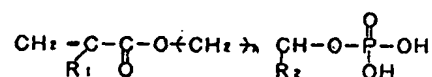
## 目 的

この発明は、従来技術の上記問題を解決し、トナー粒子相互、またはトナーとキャリア間、一成分現像の場合のトナーと現像スリーブあるいはブレードのような帯電付与部材との摩擦帯電が安定で、かつ、摩擦帯電量分布がシャープで均一であり、用いている現像法に適した帯電量に調節できるトナーを提供すること、更に、鮮かな色調のトナーを提供すること、増粘剤や飛散のない、忠実度の高い画像の得られるトナーを提供することを目的としている。

## 機 成

上記目的を達成するためのこの発明の構成は、下記一般式で示される単量体の重合体またはこの単量体とビニル系単量体よりなる共重合体を樹脂成分とした負の極性に帯電する静電荷電現像用トナーである。

## 一般式



ただし、

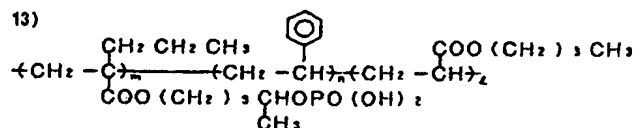
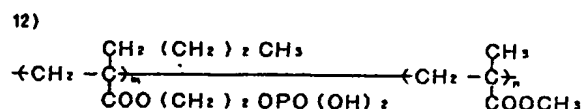
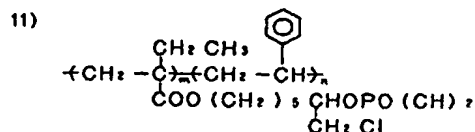
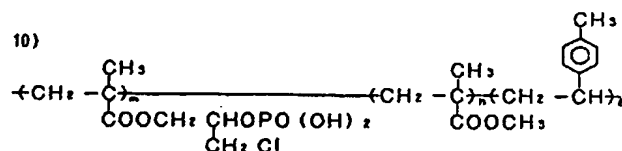
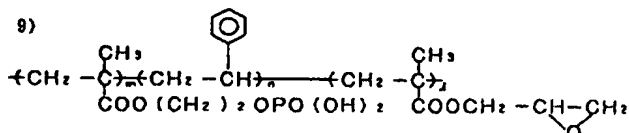
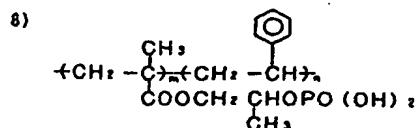
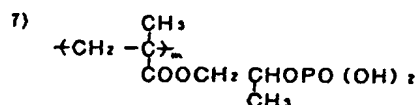
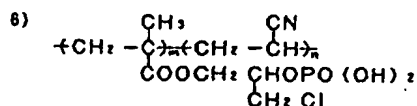
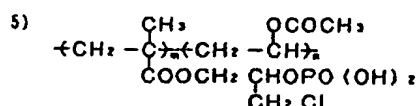
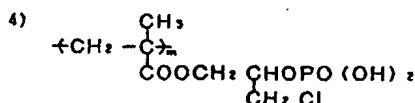
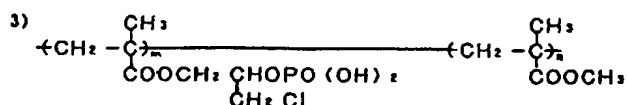
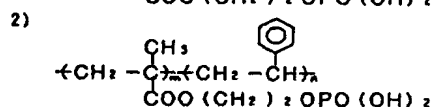
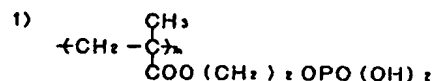
R<sub>1</sub> : H、アルキル基、

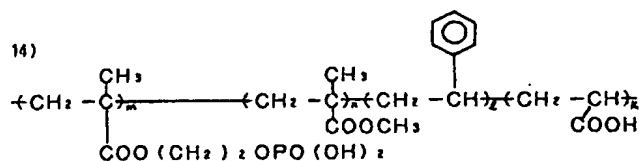
R<sub>2</sub> : H、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、

n : 1~10の整数

上記ビニル系単量体としてはスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルピリジン等である。

これらの重合体または共重合体の具体例を挙げると下記のもの挙げられる。





次にこの発明で使用する上記重合体及び共重合体の代表的合成例を記す。なお、この合成例に記載の平均分子量(Mw)はゲル・パーメーション・クロマトグラフィー法によって測定した値である。

すなわち、これらの各値はすべてゲル・パーメーション・クロマトグラフィーによって以下に記す条件で測定された値である。温度25℃において、溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、濃度0.4g/dlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として8mg注入し、測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定

とり、90℃に加温した。メチルメタクリレート400g、3クロロ 2アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート100g、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)10gを混合溶解させたモノマーを3時間にわたり滴下した。モノマー滴下後85℃で8時間攪拌し重合を終了した。重合物をメタノールで精製後乾燥し重合物を作製した。重合率は94.1%、Mwは65000であった。

#### 合成例3 例示化合物(10)の合成

合成例1と同じ装置を用いトルエン500gをとり90℃に加温した。スチレン400g、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート100g、ベンゾイルパーオキサイド5gを混合溶解させたモノマーを3時間にわたり滴下した。モノマー滴下終了後90℃で8時間攪拌し重合を終了した。次に重合物溶液をメタノールで精製後乾燥し、重合物を作製した。重合率は92.6%、Mwは98000であった。

#### 合成例4 例示化合物(14)の合成

条件を選択する。また、本測定にあたり信頼性は上述の測定条件で行ったNBS 706 ポリスチレン標準試料(Mw =  $28.8 \times 10^4$ 、Mn =  $13.7 \times 10^4$ 、Mw/Mn = 2.11)のMw/Mnが2.11 ± 0.10となる事により確認する。

#### 合成例1 例示化合物(1)の合成

容量2Lの四ツ口フラスコに温度計、攪拌機、冷却管をとりつけ、オイルバスで温度制御する重合装置にイソオクタン500gをとり90℃に加温した。アシッドホスホオキシエチルメタクリレート500g、ベンゾイルパーオキサイド5gを混合溶解させたモノマーを滴下ロータにより3時間にわたり滴下した。モノマー滴下終了後90℃で8時間攪拌し重合を終了した。次に重合物溶液をメタノールで精製後乾燥し、重合物を作製した。重合率86.8%、重量平均分子量Mwは28000であった。

#### 合成例2 例示化合物(3)の合成

合成例1と同じ装置を用いトルエン500gを

合成例1と同じ装置を用いトルエン500gをとり90℃に加温した。メチルメタクリレート200g、スチレン200g、アクリル酸50g、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート50g、ベンゾイルパーオキサイド5gを混合溶解させたモノマーを3時間滴下した。滴下後90℃で8時間攪拌し重合を終了した。次に重合物溶液をメタノールで精製後乾燥し、重合物を作成した。重合率は93.0%、Mwは48000であった。

この発明の負の極性に帯電するトナーは、樹脂成分として前記一般式で示される単量体の重合体または該単量体とビニール系単量体との共重合体を含有することを特徴とするもので、樹脂成分として上記のものを単独で使用してもよいが、他の相溶性を有する樹脂と併用してよい。例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチ

レン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-αクロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレー

ト、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

この場合、上記の混合する樹脂は、トナーの定着温度、粉碎性、凝集保存性等を改善し、その配合量はトナーが負帯電性を示す範囲にとどめるべきで混合する樹脂により、配合量は適宜選定すべきである。

また静電荷像現像用トナーを調整する場合は、上記のような樹脂成分に従来トナーに使用されている着色剤顔料を添加することは勿論のことで、具体的にはカーボンブラック、ニグロシン染料、ランプ黒、スーダンブラックSM、ファースト・エローG、ベンジン

・エロー、ピグメント・エロー、インドファースト・オレンジ、イルガクン・レッド、パラニトロアニリン・レッド、トルイジン・レッド、カーミンFB、パーマネント・ボルドーFRR、ピグメント・オレンジR、リソール・レッド2G、レーキ・レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチル・バイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、アリリアント・グリーンB、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、ザボン・ファーストイエローCGG、カヤセットY963、カヤセットYG、スミブラスト・エローGG、ザボンファーストオレンジRR、オイル・スカーレット、スミブラストオレンジG、オラソール・ブラウンB、ザボンファーストスカーレットCG、アイゼンスピロン・レッド・BEH、オイルピンクOPなどがある。

さらに従来の公知の荷電制御剤の作用を有する有色染料と併用することができ、公知の

荷電制御剤の長期安定性に欠ける欠点を大幅に改良できる。

またこの発明のトナーを磁性トナーとして用いるために、磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物がある。この磁性粉の含有量はトナー重量に対して15~70重量%である。

さらにこの発明のトナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト粉などのキャリア粒子と混合して電氣的増像の現像剤として用いることができる。

この発明の現像剤は種々の現像方法に適用されうる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3,909,258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54

- 42141 号公報、同 55-18656 号公報、同 54-43027 号公報などに記載された方法、ファーストブラッシュ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法などがある。

又、スリーブ等の現像剤担持体に現像剤を保持させる場合には、磁力、クーロン力、静電気力、影像力、機械的な力等を利用することが可能である。

以下に実施例を述べるが、この発明がそれにより何ら制約されることはない。尚、すべて部数は重量部である。

#### 実施例 1

##### トナーの組成

例示化合物 (I)	0.5 部
スチレン- $\alpha$ -ブチルメタクリレート	100 部
ポリプロピレン	5 部
C. I. ピグメントブルー-15	5 部

上記組成の混合物をハンシェルミキサー中で十分攪拌、混合した後、ロールミルで 130

スチレン-2-エチルヘキシル	
アクリレート共重合体	100 部
ポリエチレン	5 部
C. I. ピグメントレッド 81	5 部
C. I. ピグメントレッド 48	3 部

上記組成の混合物を実施例 1 と同様溶解、凝縮後、粉砕、分級し、5~15 $\mu$ m の赤色トナーを得た。

このトナー 100 部に対して炭化珪素（粒径 2 $\mu$ m）3 部をスピードミキサーで十分攪拌混合してトナーとした。

このトナーを図面に示すような現像装置に装入し連続複写を行ない、画像テストを行なったところ、鮮やかな赤色を呈する良好な画像が得られ、その画像は 5 万枚画像出し後も変わらなかった。

この現像方法について説明すると、図面に示すように、トナータンク 7 に内蔵されているトナー 6 は攪拌羽根 5 によりスポンジローラ 4 に強制的に寄せられ、トナーはスポンジ

ローラ 4 の温度で約 30 分間加熱溶融し空室まで冷却し、得られた膜を粉砕、分級し、5~15 $\mu$ m の粒径の青色トナーを得た。

このトナー 3 部に対して、シリコン樹脂を被覆した 100~250 メッシュのフェライトキャリア 97 部とを混合し現像剤を得た。

次に上記現像剤を当社の複写機 FT-4060 にセットし、画像テストを行なったところ、鮮やかな青色を呈する良好な画像が得られ、その画像は 20 万枚画像出し後も変わらなかった。

またトナーの帯電量をブローオフ法で測定した。初期の帯電量は -15.3 $\mu$  C/g であり、20 万枚ランニング後におけるトナーの帯電量は -14.9 $\mu$  C/g と、初期値と殆ど差がなかった。又、35℃、90% RH という高湿度環境下及び 15℃、10% RH という低湿度下でも常温とほとんど変わらない画像が得られた。

#### 実施例 2

##### トナーの組成

例示化合物 (II)	2 部
------------	-----

ローラ 4 に供給される。そして、スポンジローラ 4 に取り込まれたトナーはスポンジローラが矢印方向に回転することにより、トナー搬送部材 2 に運ばれ、摩擦され、静電的あるいは物理的に吸着し、トナー搬送部材 2 が矢印方向に強く回転し、スチール製弾性ブレード 3 により均一なトナー静電層が形成されるとともに摩擦帯電する。その後、トナー搬送部材 2 と接触もしくは近接している静電潜像担持体 1 の表面に運ばれ、潜像が現像される。

静電潜像は有機蛍光体に 800V のマイナス DC 帯電をした後、露光し、潜像を形成し反転現像されるのである。

#### 実施例 3

##### トナーの組成

例示化合物 (III)	3 部
エポキシ樹脂	100 部
ポリプロピレン	5 部
C. I. ピグメントブルー-15	2 部
C. I. ピグメントイエロー-17	5 部

上記組成の原料混合物を実施例1と同様に溶融混練後、粉碎、分級し、 $5\sim 20\mu\text{m}$ の粒径の緑色トナーを得た。

このトナー5部に対して100~200meshの鉄粉キャリア100部とを混合して現像剤を得た。

次にこの現像剤を当社の複写機FT-4060にセットし、画像テストを行なったところ、実施例1と同様鮮やかな緑色を呈する良好な画像が得られ、その画像は20万枚画像出し後も変わらず、高温下あるいは低温下でも常温とほとんど差のない画像が得られた。尚かつ、トナーの帯電も同様に変動がわずかであった。

#### 実施例4

トナーの組成

例示化合物(4)	1部
不飽和ポリエステル樹脂	100部
カーボンブラック	10部
含金属モノアゾ染料	2部

上記組成の原料混合物を実施例2と同様に

溶融混練後、粉碎分級して $5\sim 20\mu\text{m}$ の粒径の黒色トナーを得た。

このトナー100部に対して炭化珪素(粒径 $2\mu\text{m}$ )2部と疎水性コロイダルシリカ0.1部を実施例2と同様にスピードミラーで十分攪拌混合してトナーとした。

このトナーを実施例2と同じ現像装置にて同様に反転現像し、画像テストを行なったところ、鮮明かつ良好な画像が得られ、その画像は5万枚画像出し後も変わらなかった。

#### 実施例5~8

次表に示す組成で実施例1と同様の方法によりトナーを得た。これらのトナーの画像性及び帯電性について表中にまとめて示した。

実施例	現像剤の組成	画像性	帯電特性( $\mu\text{C/g}$ )	
			初期 20万枚目	初期 20万枚目
5	例示化合物(9) 1部	鮮明 同色初期と	-18.2	-18.5
	ポリエチレンワックス 50部			
	エチレン酢酸ビニル共重合体 20部			
	マグネタイト 40部			
6	例示化合物(9) 0.5部	鮮明 同色初期と	-20.2	-19.3
	スチレン-n-ブチル アクリレート 50部			
	C. I. ピグメントブルー-15 3部			
	シリコン樹脂被覆 フェライトキャリア 1000部			
7	例示化合物(1) 0.2部	鮮明 同色初期と	-16.2	-15.5
	フェノール樹脂 1部			
	ポリエステル樹脂 50部			
	ポリプロピレン 3部 カーボンブラック 5部 鉄粉 1000部			

実施例	現像剤の組成	画像性	帯電特性( $\mu\text{C/g}$ )	
			初期 20万枚目	初期 20万枚目
8	例示化合物(4) 1部	鮮明 同色初期と	-21.5	-22.0
	スチレン-n-ブチル アクリレート 40部			
	ポリエチレン 2部			
	C. I. ディスパーズ イエロー-33 4部			
	シリコン樹脂被覆 フェライトキャリア 1000部			

#### 効果

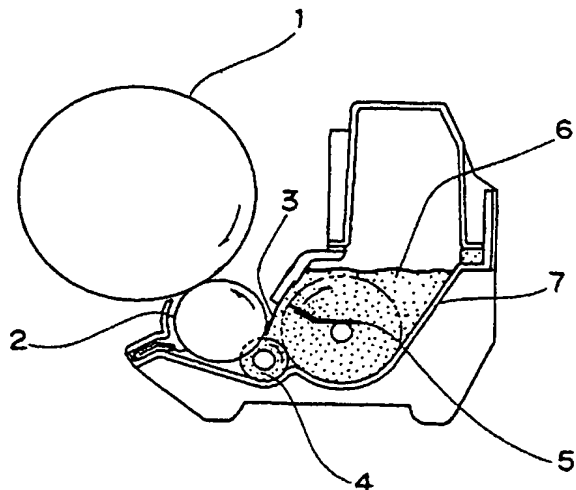
以上説明したようにこの発明のトナーを用いることによる効果を要約すると下記のとおりである。

1. 逆転複写後も初期画像と同等の品質の画像が得られる。
2. 負極性の摩擦帯電性が安定している。
3. 鮮明なカラー画像が容易に得られる。
4. 染料によるキャリアの汚染がない。
5. 従来に比較して現像剤の寿命が著しく増大する。

4. 図面の簡単な説明

図面はこの発明のキャリアを用いて現像を行なう装置の一例を示す説明図である。

1…静電潜像担持体、2…トナー搬送部材、  
3…弾性ブレード、4…スポンジローラー、  
5…攪拌羽根、6…トナー、  
7…トナータンク。



特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏